

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52530

(P2001-52530A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)	
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A	2 H 0 9 0
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4	4 F 1 0 0
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0	5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	3 1 0	G 0 9 F 9/30	3 1 0	5 G 3 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-226237

(22) 出願日 平成11年8月10日 (1999.8.10)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 花田 亨

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 白石 功

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性基板

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿環境下に長時間放置しても表示品位の劣化が生じにくいフラットパネルディスプレイを与え得る透明導電性基板を提供する。

【解決手段】 透明高分子基板 (S) の少なくとも片面の最表面に透明導電層 (E) を積層した透明導電性基板であって、該透明高分子基板 (S) 側の透明導電層

(E) と接している表面の、50℃30%RH環境下における表面抵抗値をR₃₀とし、50℃95%RH環境下における表面抵抗値をR₉₅としたとき、表面抵抗値R₃₀が1.0×10¹³Ω/□以上であり、かつ表面抵抗値R₉₅が1.0×10¹²Ω/□以上であることを特徴とする透明導電性基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子基板（S）の少なくとも片面の最表面に透明導電層（E）を積層した透明導電性基板であって、該透明高分子基板（S）側の透明導電層

（E）と接している表面の、50℃30%RH環境下における表面抵抗値を R_{30} とし、50℃95%RH環境下における表面抵抗値を R_{95} としたとき、表面抵抗値 R_{30} が $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり、かつ表面抵抗値 R_{95} が $1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上であることを特徴とする透明導電性基板。

【請求項2】 透明高分子基板（S）の少なくとも一方の片面側に、少なくとも一層のガスバリアー層（B）が積層されていることを特徴とする請求項1記載の透明導電性基板。

【請求項3】 ガスバリアー層（B）が金属酸化物からなることを特徴とする請求項2記載の透明導電性基板。

【請求項4】 透明高分子基板（S）の少なくとも一方の方面側に少なくとも一層の耐薬品層（A）が積層されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性基板。

【請求項5】 耐薬品層（A）が少なくとも一種類の珪素化合物を含む熱硬化性樹脂からなり、該耐薬品層（A）上に接して透明導電層（E）が積層されていることを特徴とする請求項4に記載の透明導電性基板。

【請求項6】 40℃90%RH下における酸素透過度が $1 \text{ cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下であり、かつ40℃90%RH下での水蒸気透過度が $1 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の透明導電性基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電性基板に関し、さらに詳しくは液晶表示素子、光導電性感光体、面発光体、EL素子用などの透明電極基板として利用した際に高温高湿下に長時間放置しても信頼性に優れたフラットパネルディスプレイを与える透明導電性基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示素子等のフラットパネルディスプレイ分野において、耐破損性の向上、軽量化、薄型化の要望から、透明高分子からなるフィルム上に酸化インジウム、酸化錫、或いは錫－インジウム合金の酸化物等の半導体膜や、金、銀、パラジウム合金の酸化膜等の金属膜、あるいは半導体膜と金属膜を組み合わせ形成された透明導電層を設けてなる透明導電性基板を液晶表示素子の基板として用いる検討が続けられている。かかる基板には月刊LCD Intelligence 1997. 4 pp81-85にも記載されているように、パネルの気泡発生に対する信頼性を向上させるためにガスバリアー性が要求されている。また、パネルの

組立て工程において、電極のパターニングや配向膜の積層、また各種洗浄工程において各種有機溶媒ならびに酸、アルカリに対する耐薬品性が要求されている。ガスバリアー性の要求に対しては、従来、透明高分子基板にビニルアルコール系ポリマーや塩化ビニリデン系ポリマーなどの有機系ガスバリアー層や、酸化珪素や酸化アルミニウムなどの無機系ガスバリアー層を積層する技術が公知である。しかし、これら有機系ガスバリアー層ならびに無機系ガスバリアー層の単一ならびに複合の積層では、従来用いられているガラス基板と同等のガスバリアー性を達成することは困難であり、特に、ガラス基板と同等の水蒸気バリア性を達成することは極めて困難である。そのため、このような基板を使用したパネルを高温高湿環境下に長時間放置すると、液晶セル内部に水蒸気が入り込み、画像にじみやクロストークといったパネルの表示欠陥が発生しやすくなるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決しようとするものであり、耐久性、耐薬品性、ガスバリアー性に優れ、しかも上記のような高温高湿環境下に長時間放置しても表示品位の劣化が生じにくいフラットパネルディスプレイを与え得る透明導電性基板を提供することを目的とする。

【0004】

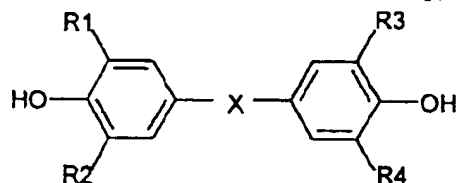
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、かかる問題点は透明導電層の下地層の表面絶縁抵抗の湿度依存性と透明導電性基板のガスバリアー性を制御することにより解決でき、高温高湿環境下に長時間放置しても表示品位の劣化が生じにくいフラットパネルディスプレイとして有用な透明導電性基板を与えることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、透明高分子基板（S）の少なくとも片面の最表面に透明導電層（E）を積層した透明導電性基板であって、透明導電層（E）と接している透明高分子基板（S）側の下層表面において、50℃30%RH環境下における表面抵抗値を R_{30} とし、50℃95%RH環境下における表面抵抗値を R_{95} としたとき、表面抵抗値 R_{30} が $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり、かつ表面抵抗値 R_{95} が $1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上であることを特徴とする透明導電性基板である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の透明導電性基板は、透明高分子基板（S）と透明導電層（E）とを含有する。

【0006】本発明における透明高分子基板（S）を構成する材料としては、透明性、耐熱性が良い透明高分子であれば特に限定しない。本発明の透明導電性基板を液晶表示パネル用の透明電極基板として用いる場合には、透明高分子基板（S）は、公知の測定装置を用いて測定した波長590nmにおける複屈折の屈折率の差 Δn と

膜厚 d との積 $\Delta n \cdot d$ で表されるリターデーション値が 30 nm 以下、かつ、遅相軸のバラツキが ± 30 度以内の光学等方性を有するフィルムまたはシート、さらに好ましくはリターデーション値が 20 nm 以下、かつ、遅相軸のバラツキが ± 15 度以内の高度の光学等方性を有するフィルムまたはシートがよい。このような透明高分子としては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルローストリアセート等のアセート系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、各種熱硬化樹脂等が好ましい。なかでも、上記透明性、耐



ここで、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ および $R4$ は同一または異なる水素原子あるいはメチル基であり、 X は炭素数 $5 \sim 10$ のシクロアルキレン基、炭素数 $7 \sim 15$ のアラルキレン基、炭素数 $1 \sim 5$ のハロアルキレン基である。

【 0009 】 X の具体例は、シクロアルキレン基として、 $1, 1$ -シクロペンチレン、 $1, 1$ -シクロヘキシレン、 $1, 1$ -($3, 3, 5$ -トリメチル)シクロヘキシレン、ノルボルナン- $2, 2$ -ジイル、トリシクロ

【 $5, 2, 1, 0, 2, 6$ 】デカン- $8, 8'$ -ジイル、特に原料の入手のし易さから $1, 1$ -シクロヘキシレン、 $1, 1$ -($3, 3, 5$ -トリメチル)シクロヘキシレンが好適に用いられる。また、アラルキレン基としては、フェニルメチレン、ジフェニルメチレン、 $1, 1$ -(1 -フェニル)エチレン、 $9, 9$ -フルオレニレンが挙げられる。またハロアルキレン基としては、 $2, 2$ -ヘキサフルオロプロピレン、 $2, 2$ -($1, 1, 3, 3$ -テトラフルオロ- $1, 3$ -ジシクロ)プロピレン等が好適に用いられる。これらは一種でもよいし二種以上でもよい。

【 0010 】該透明高分子基板(S)の厚さは $0.01 \sim 1.0\text{ mm}$ の範囲が好ましい。厚さが 0.01 mm よりも小さいと充分な剛性がなくパネル加工時に変形しやすく取り扱いが難しい。また、 1.0 mm よりも大きいと変形は生じにくくなるが、ロール・ツー・ロール方式による透明導電層の形成が困難になり生産性が低下する。

【 0011 】該透明高分子基板(S)の少なくとも片面に接するようにして透明導電層(E)を積層する場合は、 50°C 95% RH 環境下で $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上の表面抵抗を有する透明高分子基板を用いる必要がある。 50°C 95% RH 環境下における表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 未満の透明導電性基板を用いて液晶パネルを作製

熱性、及び光学異方性が比較的少ないという観点から、ポリカーボネート系樹脂を主成分とするフィルムまたはシートがより好ましい。そして、ポリカーボネート系樹脂は、流延法によって得られるものが表面の平坦性に優れ、光学的等方性に優れることから特に好適である。

【 0007 】ポリカーボネート系樹脂の例としては、ビスフェノール成分がビスフェノール A であるポリカーボネート樹脂、ならびに、ビスフェノール成分がビスフェノール A と下記式【 1 】からなるポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【 0008 】

【化 1 】

【 1 】

した場合、パネルの高温高湿耐久試験にて表示にじみやクロストークといったパネルの表示欠陥が発生しやすくなる。こうした問題は、本発明の透明導電性基板の透明導電層を除去した基板の水蒸気透過度が大きい基板ほど、高温高湿下で表面抵抗がより高い透明高分子基板を用いる必要がある。

【 0012 】本発明における透明導電層(E)としては、公知の金属膜、金属酸化物膜等が適用できるが、中でも、透明性、導電性、機械的特性の点から、金属酸化物膜が好ましい。例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウム及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。中でも酸化スズを $2 \sim 15$ 重量%含有した酸化インジウム(ITO)の薄膜が、透明性、導電性が優れており、好ましく用いられる。上記透明導電層(E)の膜厚は目的の表面抵抗に応じて設定されるが、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【 0013 】本発明の透明導電性基板を液晶表示素子用の電極基板として用いる場合は、上記透明高分子基板の少なくとも一方の面に少なくとも一層の有機系または無機系のガスバリアー層(B)を積層することが好ましい。有機系のガスバリアー層(B)の具体的な例としては、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール-エチレン共重合体等のビニルアルコール系高分子、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合体やアクリロニトリル-スチレン共重合体などのアクリロニトリル系高分子、あるいはポリ塩化ビニリデンなどのポリマーが挙げられる。これらのガスバリアー層は通常、これらポリマーを溶剤に溶かしたコーティング組成物を、透明高分子基板(S)上に湿式塗工すること

により形成される。塗工方法としては、例えばリパースロールコート法、マイクログラビアコート法、ダイレクトグラビアコート法、キスコート法、ダイコート法等の公知の方法が用いられる。また、適当な有機溶媒で樹脂組成物の希釈を行うことにより、塗液粘度の調整や層の膜厚調整が可能である。

【0014】また、無機系のガスバリアー層としては、珪素、アルミニウム、マグネシウムおよび亜鉛からなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を主成分とする金属酸化物または金属窒化物を挙げることができる。これらは、ガスバリアー性に優れている材料として知られているものである。これら酸化物の層は例えばスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等の気相中より材料を堆積させて膜形成する気相堆積法により作製することができる。

【0015】この中でも、ガスバリアー性、透明性、表面平滑性、屈曲性、膜応力、コスト等の点から珪素原子数に対する酸素原子数の割合が1.5～2.0の珪素酸化物を主成分とする金属酸化物が良好である。

【0016】珪素酸化物の珪素原子数に対する酸素原子数の割合は、X線光電子分光法、X線マイクロ分光法、オージェ電子分光法、ラザホード後方散乱法などにより分析、決定される。この割合が1.5よりも小さくなると、透明性が低下することから、1.5～2.0が好ましい。更により高い透明性の要求に対してはフッ化マグネシウムを全体の重量に対して5～30重量%含有してなる、上記の珪素酸化物が好ましい。

【0017】有機系のガスバリアー層ならびに無機系のガスバリアー層の膜厚は、本発明の透明導電性基板から透明導電層を除去した後の基板の40℃90%RH環境下における酸素透過度を $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 以下かつ水蒸気透過度を $1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下になるように、使用する材料に応じて膜厚を調整することがより好ましいが、通常 $1\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲である。

【0018】かかるガスバリアー層は、(S)と(E)との間にあってもよく、(E)と反対側にあってもよい。また(S)や(E)と接していてもいなくてもよい。

【0019】本発明の透明導電性基板は、耐薬品層(A)を有することができる。かかる耐薬品層(A)としては、耐薬品性、透明性、良好な層間密着性を有する必要がある、例えば、エポキシ系樹脂等の熱硬化性樹脂、紫外線硬化性アクリル系樹脂等の放射線硬化性樹脂、ビニルアルコール系ポリマーとエポキシ基含有珪素化合物ならびにアミノ基含有珪素化合物等の珪素含有化合物とを混合して加熱し架橋反応させて得られる熱硬化性珪素含有ビニルアルコール系樹脂、シロキサン系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキド樹脂等を挙げることができる。

【0020】エポキシ系樹脂は耐溶剤性の観点からノボ

ラック型のエポキシ樹脂が好ましい。かかるエポキシ系樹脂を硬化させる硬化剤としては、公知の物が適用できる。例えば、アミン系、ポリアミノアミド系、酸及び酸無水物、イミダゾール、メルカプタン、フェノール樹脂等の硬化剤が用いられる。

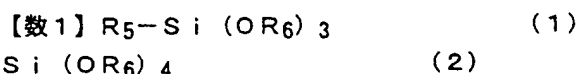
【0021】なかでも、耐溶剤性、光学特性、熱特性等より、酸無水物及び酸無水物構造を含むポリマーまたは脂肪族アミン類が好ましく用いられ、更に好ましくは酸無水物及び酸無水物構造を含むポリマーである。

【0022】さらに、反応速度を上げるために公知の第三アミン類やイミダゾール類等の硬化触媒を適量加えることが好ましい。

【0023】放射線硬化性樹脂は、紫外線や電子線等の放射線を照射することにより硬化が進行する樹脂を指し、具体的には分子あるいは単体構造内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を含む樹脂のことである。これらの中でも特に反応性の面から、アクリロイル基を含むアクリル系樹脂が好ましい。該放射線硬化性樹脂は一種類の樹脂を用いても、数種の樹脂を混合して用いてもかまわないが、耐溶剤性の観点から分子あるいは単位構造内に2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート成分を有するアクリル系樹脂を用いることが好ましい。こうした多官能アクリレート樹脂としては、例えばジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の各種アクリレートモノマーや、ポリエステル変性もしくはウレタン変性の多官能アクリレートオリゴマー等が挙げられるが、これらに限定されるのではない。

【0024】このような放射線硬化性樹脂として、特にアクリル系樹脂を用いた場合、更なる密着性、耐溶剤性を付与する目的で下記式(1)および/または(2)で表されるアルコキシシランの加水分解物を固相分の重量比率で75重量%以下となる範囲内になるように混合した、紫外線硬化性珪素含有アクリル系樹脂が好適である。

【0025】



上記式において、 R_5 はメチル基、エチル基もしくはビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基、エポキシ基を含む有機基、 R_6 はメチル基、エチル基、プロピル基を示す。該アルコキシシランの混合比率が75重量%を超えると逆に耐溶剤性、硬化性が低下する傾向がみられ好ましくない。

【0026】紫外線硬化法を用いる場合には、前述の放射線硬化性樹脂に公知の光反応開始剤を適量添加する。例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-

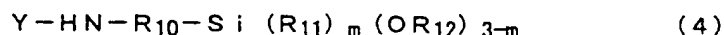
(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸のベンゾフェノン系化合物、チオキサゾン、2,4-ジクロロチオキサゾン等のチオキサノン系化合物が挙げられる。また、より硬化性を向上するためには、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の公知の反応開始助剤を適量添加することも効果的である。

【0027】熱硬化性珪素含有ビニルアルコール系樹脂は、ポリビニルアルコール系ポリマーと、珪素含有化合物とを含む硬化性樹脂を好ましく用いることができる。特に、珪素含有化合物としてエポキシ基含有珪素化合物および/またはアミノ基含有珪素化合物を用いると、密



ここで、 R_7 は炭素数1~4のアルキレン基、 R_8 及び R_9 は炭素数1~4のアルキル基、 X はグリシドキシ基またはエポキシシクロヘキシル基であり、 n は0または1である。

【0030】特に好ましいエポキシ基含有珪素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。これらの化合物は単独で用い



ここで、 R_{10} は炭素数1~4のアルキレン基、 R_{11} 及び R_{12} は炭素数1~4のアルキル基、 Y は水素原子またはアミノアルキル基であり、 m は0または1である。

【0033】この中で特に好ましいアミノ基含有珪素化合物は3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランである。これらの化合物は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0034】なお、本発明におけるエポキシ基含有珪素化合物ならびにアミノ基含有珪素化合物の(部分)加水分解物及びその(部分)縮合物は、上述のエポキシ基含有珪素化合物ならびにアミノ基含有珪素化合物の一部または全部が加水分解したもの、該加水分解物の一部又は全部が縮合反応した縮合物、及び該縮合物と加水分解していない原料のエポキシ基含有珪素化合物ならびにアミノ基含有珪素化合物とが縮合したものであり、これらはいわゆるソルゲル反応させることにより得られるものである。

【0035】エポキシ基含有珪素化合物とアミノ基含有

珪素化合物が非常に優れるのでより好適である。ここでポリビニルアルコール系ポリマーは、公知の市販のものが適用でき、例えばビニルアルコール成分およびビニルアルコール共重合体成分よりなる群から選ばれた少なくとも1種を50モル%以上含有する高分子が適用される。なお、このビニルアルコール共重合体としては、例えばビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ビニルアルコール-ビニルブチラール共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、あるいは分子内にシリル基を有するポリビニルアルコール系高分子等が挙げられる。

【0028】エポキシ基含有珪素化合物はエポキシ基及びアルコキシシリル基を有する珪素化合物、その(部分)加水分解物、その(部分)縮合物、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、例えば下記式(3)で表される。

【0029】

【数2】

(3)

でも、2種以上を併用してもよい。

【0031】アミノ基含有珪素化合物はアミノ基及びアルコキシシリル基を有する珪素化合物、その(部分)加水分解物、その(部分)縮合物、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、例えば下記式(4)で表される。

【0032】

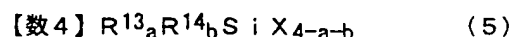
【数3】

(4)

珪素化合物の混合比率は、エポキシ基モル当量換算量 A 、アミノ基モル当量換算量 B の比率で $1/6 < A/B < 6/1$ の範囲内が好ましい。混合比がこの範囲から外れる場合、密着性、耐熱性、耐溶剤性、耐水性、耐久性が低下する。このようなエポキシ基含有珪素化合物とアミノ基含有珪素化合物の混合物をポリビニルアルコール系ポリマーに混合するに際し、硬化後の固形分の重量比率で20重量%以上となるように混合する。20重量部よりも少ない場合は、耐水性、耐薬品性に劣る。なお、該熱硬化性珪素含有ビニルアルコール系樹脂は、前述の無機系のガスバリアー層に接して積層すると、ガスバリアー性がいっそう向上するので好ましい。

【0036】シロキサン系樹脂としては、下記式(5)で表される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物をいわゆるソルゲル反応させることにより得られるものが好ましい。

【0037】



ここで、 R^{13} は炭素数1~10の有機基であり、 R^{14} は炭素数1~6の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であり、 X は加水分解性基であり、 a および b は0または1である。上記式(5)で示される有機ケイ素化合物の例としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラ

エトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。中でも、前記式(3)のエポキシ基含有珪素化合物と前記式(4)のアミノ基含有珪素化合物との混合物が好適である。ここで、エポキシ基含有珪素化合物とアミノ基含有珪素化合物の混合比率は、エポキシ基モル当量換算量A、アミノ基モル当量換算量Bの比率で $55/45 < A/B < 95/5$ の範囲内で用いることが、耐薬品性、層間密着性、高温高湿下での表面絶縁抵抗の点で好ましい。

【0038】上記の耐薬品層(A)は、透明高分子基板の少なくとも一方の面に設けられるが、透明導電層(E)の下層(透明高分子基板側に接する層)として該耐薬品層(A)がある場合は、 $50^{\circ}\text{C}30\%\text{RH}$ 環境下で $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ かつ $50^{\circ}\text{C}95\%\text{RH}$ 環境下で $1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上の表面抵抗を有する必要がある。透明導電層の下地の層の $50^{\circ}\text{C}95\%\text{RH}$ における表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 未満以下の透明導電性基板を用いて液晶パネルを作製した場合、パネルの高温高湿耐久試験にて表示にじみやクロストークといったパネルの表示欠陥が発生しやすくなる。こうした問題は、本発明の透明導電性基板の透明導電層を除去した基板の水蒸気透過度が大きい基板ほど、高温高湿環境下での表面抵抗がより高い耐薬品層を用いる必要がある。さらには、TNやSTN等の液晶パネルを作製する際には、高温高湿下における該耐薬品層の表面抵抗は、液晶パネルに使用する配向膜の高温高湿下における表面抵抗よりも高くすることがより好ましい。

【0039】該耐薬品層(A)は、耐薬品層の有する極性基、吸水性、イオン性不純物をできるだけ低減させることが好ましい。水酸基、アミノ基、アミド基、カルボニル基等の極性基が多く、吸水性が高く、イオン性不純

物の汚染が多くなるほど、表面抵抗の低下が著しくなる。ただし、ある程度の極性基が存在しないと、透明導電性基板の層間密着性が確保できなくなる。吸水性については、耐薬品層の構造や製膜条件により変化し、高密度に架橋しているものがより好ましい。熱硬化性樹脂を用いる場合は、生産性の観点から短時間の熱処理で十分な特性が得られる耐薬品層がより好ましい。また、イオン性不純物等の汚染については、耐薬品層の原料の精製は勿論のこと透明導電性基板の製造工程での汚染をできるだけ低減させる必要がある。また、特に高周波駆動により表示を行う液晶パネルに対しては耐薬品層の誘電率をできるだけ低くすることがより好ましい。

【0040】透明導電層の下地となる下層の表面抵抗の測定方法としては、例えば、透明導電層をバターニング加工して櫛歯状の電極を形成し、微小電流測定装置等により測定することができる。上記の櫛歯電極法の測定値の精度は、ASTM D 257に記載されている方法に準拠した測定装置、例えばKEITHLEY製の8009 RESISTIVITY TEST FIXTUREとKEITHLEY社の絶縁抵抗計/エレクトロメータ6517A型で測定した値と比較して判定できる。ただし、櫛歯電極を形成する際のエッチング処理条件の違いなどによっては、櫛歯電極法で測定した表面抵抗とASTM D 257に準拠した方法では、測定値に差が生じ易くなるため、測定の際にはエッチング条件をそろえるなどの注意が必要である。また、櫛歯電極法により表面抵抗を測定する際の注意事項として、透明導電層の抵抗が極端に高い場合は、透明導電層の抵抗成分が測定値に影響を及ぼすため、 $200 \Omega/\square$ 以下のシート抵抗を持つ透明導電層を使用することがより好ましい。さらに、透明導電層の抵抗成分による影響を少なくするために、櫛歯電極の長さを極端に長く、かつまたは、櫛形電極の電極幅を極端に狭くすることは好ましくない。櫛歯電極として好ましい形状としては、例えば図1に示すものである。

【0041】また、本発明の透明電極基板は、該透明導電層(E)が接する下地の面の $50^{\circ}\text{C}30\%\text{RH}$ 環境下における表面抵抗値を R_{30} とし、 $50^{\circ}\text{C}95\%\text{RH}$ 環境下における表面抵抗値を R_{95} とし、この表面抵抗値の $50^{\circ}\text{C}95\%\text{RH}$ 環境下における表面抵抗値の経時安定性を次のようにして測定した。測定に用いた治具を図2に示す。図1に示したパターン加工した透明導電層の面(内面という)を、体積が $3.5 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 程度のカップ本体fの内側にセットする。こうしてかかるカップ本体fでその内面を密閉し、透明電極基板の内面と反対側の面(外面)のみを、 $50^{\circ}\text{C}95\%\text{RH}$ 環境下に1時間以上放置する。

【0042】本発明の透明電極基板は、透明導電層の下地の面の表面抵抗値をRとしたとき、下記式

【0043】

【数5】 $R > (R_{30} + R_{95}) / 10$

であることが好ましい。このような透明導電性基板を液晶表示パネルの電極基板として利用した場合に、高温高湿下に長時間放置しても信頼性に優れたパネルが得られる。1時間放置したとき、10時間放置したとき、100時間放置したとき、1000時間放置したときのRをそれぞれ R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d とすると、下記式

【0044】

【数6】 $R_a > (R_{30} + R_{95}) / 10$

であることがより好ましく、下記式

【0045】

【数7】 $R_b > (R_{30} + R_{95}) / 10$

であることがさらに好ましく、下記式

【0046】

【数8】 $R_c > (R_{30} + R_{95}) / 10$

であることがいっそう好ましく、下記式

【0047】

【数9】 $R_d > (R_{30} + R_{95}) / 10$

であることが特に好ましい。

【0048】かかる本発明の透明導電性基板は、前記の透明高分子基板(S)、透明導電層(E)、ガスバリアー層(B)、耐薬品層(A)を用いて、例えば(E)/(A)/(S)/(B)/(A)、(E)/(A)/(S)/(A)/(B)/(A)、(E)/(A)/(B)/(S)/(B)/(A)、(E)/(A)/(B)/(A)/(S)/(B)/(A)、(E)/(A)/(A)/(B)/(A)/(S)/(A)/(B)/(A)の層構成で積層されるのが好ましい。

【0049】なお、本発明の効果を低下させない範囲内で、各層間の密着性を強化するための各種アンダーコート層の積層等の化学処理、あるいはコロナ処理、プラズマ処理、UV照射等の物理的処理法をおこなってもよい。また、本発明の透明導電性基板をフィルムロール状で取り扱う場合は、透明導電層が積層された面と反対の面にフィルムに滑り性を付与する層を設けたりあるいは、ナーリング処理も有効である。

【0050】

【発明の効果】本発明の透明導電性基板は、透明性、光学等方性、耐薬品性、ガスバリアー性に優れ、しかも高温高湿環境下に長時間放置しても表示品位の劣化が生じにくい液晶パネルを与え得る透明導電性基板として極めて有用である。

【0051】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中における各種の測定は、下記のとおり行った。

【0052】透明性：通常の分光光度計を用い波長550nmの平行光線の光線透過率を測定した。また、日本

電色製COH-300Aを用いてヘイズ値($\Delta H\%$)を測定した。

【0053】光学等方性：日本分光製の多波長複屈折率測定装置M-150を用い、波長590nmの光に対するリタデーション値を測定した。

【0054】耐アルカリ性：25℃の3.0%NaOH水溶液に10分間浸漬し、流水にて十分洗浄を行った後、乾燥させ、外観を目視して観察した。

【0055】耐NMP性：25℃のNMPに5分間浸漬後、水洗し外観変化をみた。

【0056】酸素バリア性：酸素透過度を、MOCO N社製オキシトラン2/20MLを用いて、30℃90%RHの環境下で測定した。なお、本試験は、透明導電層を積層する前の中間積層体で行った。

【0057】水蒸気バリア性：MOCON社製、パーマトランW1Aを用いて、40℃、90℃%RH雰囲気下における水蒸気透過度を測定した。

【0058】表面抵抗①：透明導電性基板における透明導電層の下地の表面抵抗を測定するため、透明導電性基板の透明導電層をエッチングにより完全に除去したサンプルの50℃30%RHの表面抵抗 R_{30} ならびに50℃95%RHにおける表面抵抗 R_{95} を、KEITHLEY製の8009 RESISTIVITY TEST FIXTUREとKEITHLEY製の6517A型とを用いて測定した。

【0059】表面抵抗②：透明導電性基板の透明導電層の下地の表面抵抗を測定するため、透明導電層をフォトリソグラフィ法によりパターニング加工し図1に示したパターンを作成した。パターニング加工は、フォトレジストにクラリアントジャパン(株)製のフォトレジスト、AZ TPM-606(18CP)をスピンコート法によって塗布した後、ホットプレート上で100℃で90秒間乾燥させた。次に櫛歯電極形成用のフォトマスクを用い280mJの紫外線を照射した。さらに0.75wt%の水酸化ナトリウム水溶液に60秒間つけ現像し、水で洗浄した。さらに現像後の透明導電性基板を3.5%の塩酸、第二塩化鉄水溶液に浸漬させてエッチングし、イオン交換水で十分に洗浄した。最後にパターニングの終了した基板を120℃で1hr乾燥した。このように櫛歯電極を加工した透明導電性基板を用いて、透明導電層の下地の50℃30%RHにおける表面抵抗 R_{30} ならびに50℃95%RHにおける表面抵抗 R_{95} を、北斗電工社(株)製の電気化学測定装置、HZ-3000・HAG-1512 μ を用いてサイクリックボルタンメトリーモードにより測定した。測定条件は、走引電圧-5Vから5Vの三角波、走引速度0.5V/秒で2サイクル繰り返した。測定は2サイクル目の電流-電圧プロットから最小二乗法によって得られる直線の傾きの逆数を抵抗(R')とし、表面抵抗(R)は下記式(6)から算出した。

【0060】

【数10】

$R=R' \times \text{電極間隔数} \times \text{電極長さ} / \text{電極間距離}$ (6)
表面抵抗③：表面抵抗②で記載した櫛歯電極加工を施した透明導電性基板を用い、すでに述べたように、図2に示したような容積が $3.5 \times 10^{-5} \text{m}^3$ の治具を用いて行った。透明導電層が積層されている面を外気から遮断して、つまりパターン加工した透明導電層面を外気に直接触れないように容器の内側にして、 $50^\circ\text{C}95\%\text{RH}$ 環境下で1時間～100時間放置したときの透明導電層の下地の面の表面抵抗 $R_a \sim R_b$ を測定した。

【0061】液晶パネル信頼性：本発明の透明導電性基板の透明導電層にフォトリソグラフィ法により 160×100 ドット用の表示電極を形成し、さらに電極面に 1000\AA の配向膜を形成し、ツイスト各が 220° となるようにラビング処理を施した。次いで $6.5 \mu\text{m}$ のプラスチックビーズをギャップ剤として電極面のうち面に分散密度 150 個/ mm^2 となるように分散し、エポキシ接着剤により電極面を内側にして2枚の基板を貼り合せてセルを作製した。次いで、このセルにカイラルネマチック液晶を含有するネマチック液晶を注入した後、加圧法によりセルギャップを均一化し、注入口を封入した。次にセルの両側に偏光板を貼り液晶パネルを得た。こうして得られた液晶パネルを $60^\circ\text{C}90\%\text{RH}$ 環境下に 250hr 放置し、気泡発生の有無ならびに消費電力低下の有無を調べた。

【0062】【実施例1】ビスフェノール成分がビスフェノールAのみからなる平均分子量37,000のポリカーボネート樹脂を、メチレンクロライドに20重量%溶解した。そしてこの溶液をダイコーティング法により厚さ $175 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上に流延した。次いで、乾燥炉で残留溶媒濃度を13重量%とし、ポリエステルフィルムから剥離した。そして、このポリカーボネートフィルムを温度 120°C の乾燥炉中で、縦横の張力をバランスさせながら、残留溶媒濃度が0.08重量%になるまで乾燥した。

【0063】こうして得られたポリカーボネートフィルム(S1)は、厚みが $102 \mu\text{m}$ で、DSCにより測定したT_gが 150°C であった。

【0064】ついで、このポリカーボネートフィルムの一方の面上に、10重量%のフッ化マグネシウムを添加した珪素酸化物を蒸着源とし、真空度 67mPa 下で真空蒸着する事によって、厚さ 100nm のフッ化マグネシウム含有酸化珪素層(B1)を積層した。この珪素酸化物は SiO_x の平均組成でxはおよそ1.7であった。

【0065】引き続きこのフッ化マグネシウム含有酸化珪素層(B1)の表面に、以下のように耐薬品層(A1)を積層した。

【0066】エチレンビニルアルコール共重合体として

クラレ(株)製EVAL-F(エチレン共重合比32モル%)100重量部を、水720重量部、2-プロパノール1080重量部の混合溶媒に加熱溶解させ、均一溶液を得た。この溶液にレベリング剤として東レダウコーニング社製SH30PAを0.1重量部、酢酸62.4重量部を加えた後、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン85.8重量部と3-アミノプロピルトリメトキシシラン62.4重量部を順次加えて3時間攪拌し、塗液(イ)を得た。

【0067】この塗液(イ)をマイクログラビアロールコーティング法を用いてコーティングし、 $130^\circ\text{C}3$ 分熱処理を行い、厚さ $2 \mu\text{m}$ の耐薬品層(A1)を形成した。

【0068】さらに、水720重量部、2-プロパノール1080重量部の混合溶媒に、酢酸46重量部を加えた後、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン720重量部と3-アミノプロピルトリメトキシシラン93重量部を順次加えて3時間攪拌し、塗液(ロ)を得た。

【0069】この塗液(ロ)をポリカーボネートフィルムのフッ化マグネシウム含有酸化珪素層、ならびに耐薬品層(A1)を設けた面と反対の面上にマイクログラビアロールコーティング法を用いてコーティングし、 $130^\circ\text{C}3$ 分熱処理を行い、厚さ $2 \mu\text{m}$ の耐薬品層(A2)を形成した。

【0070】最後に、耐薬品性層(A2)上にマグネトロンスパッタ法により厚さ 120nm のITO膜からなる透明導電層(E1)を設けることにより透明導電性基板を得た。

【0071】この透明導電性基板の各種評価を行った結果は後掲の表1に示したように良好であった。

【0072】【実施例2】実施例1に記載の(S1)の両面に耐薬品層(A2)を積層し、次いで一方の(A2)上に、DCマグネトロンスパッタリング法により厚さ 30nm の SiO_2 膜(B2)を積層し、さらにこの上に耐薬品層(A1)を積層した以外は、実施例1と同様にして透明導電性基板を得た。

【0073】この透明導電性基板の各種評価を行った結果は表1に示したように良好であった。

【0074】【比較例1】実施例1のガスバリアー層(B1)を積層しない以外は、実施例1と同様にして透明導電性基板を得た。この透明導電性基板の各種評価を行ったところ、液晶パネル信頼性試験においても気泡の発生が認められた。

【0075】【比較例2】比較例1の耐薬品層(A1)に変えて、JSR製のUV硬化性樹脂デソライトZ7501を用い $4 \mu\text{m}$ の耐薬品層(A3)を積層した以外は、比較例1と同様にして透明導電性基板を得た。なお、Z7501は、高圧水銀灯により窒素雰囲気下で $0.32\text{J}/\text{cm}^2$ の照射強度にて硬化を行った。この

透明導電性基板の各種評価を行ったところ、液晶パネルの60℃90%RH信頼性試験において、消費電流の上昇が認められた。

【0076】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
構成	E1/A2/S1/B1/A1	E1/A2/S1/A2/B1/A1	E1/A2/S1/A1	E1/A3/S1/B1/A3
全光線透過率(%)	86	86	86	85
ヘーズ(%)	0.4	0.5	0.4	0.4
光学等方性(nm)	10	10	12	12
酸素透過度(cc/m ² /day)	0.5>	0.1>	1000<	1
水蒸気透過度(g/m ² /day)	3	0.01>	50	3
耐アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐NMP性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
表面抵抗① (Ω/□)	R ₃₀	5×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴	8×10 ¹⁴
	R _{9.5}	2×10 ¹³	2×10 ¹³	5×10 ¹¹
表面抵抗② (Ω/□)	R ₃₀	2×10 ¹⁴	2×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴
	R _{9.5}	2×10 ¹³	2×10 ¹³	2×10 ¹¹
表面抵抗③ (Ω/□)	R _a	9×10 ¹³	1×10 ¹⁴	2×10 ¹³
	R _b	6×10 ¹³	8×10 ¹³	4×10 ¹²
	R _c	2×10 ¹³	6×10 ¹³	2×10 ¹¹
液晶パネル信頼性	異常なし	異常なし	気泡発生	消費電力低下

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の表面抵抗②および表面抵抗③において、抵抗を測定するための楕円電極のパターン図。

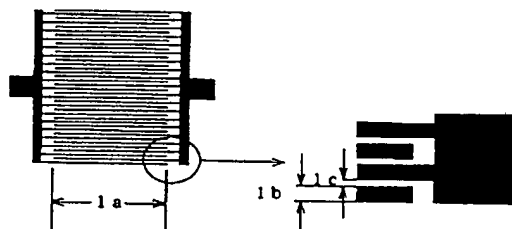
【図2】実施例の表面抵抗③において、抵抗を測定するための治具。(展開図)

【符号の説明】

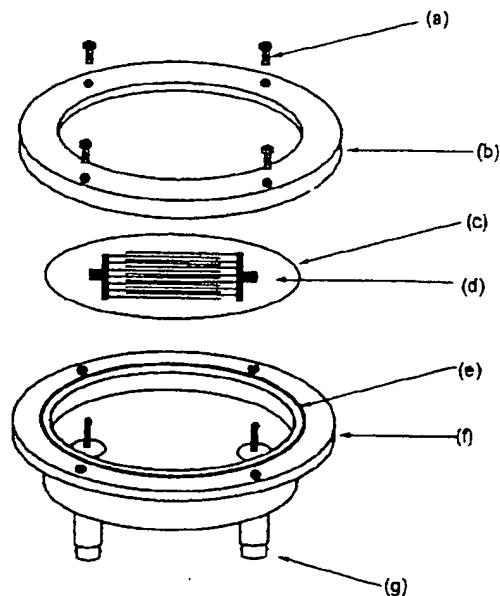
- a 透明導電性基板固定治具用ネジ
- b 透明導電性基板固定治具

- c 透明導電性基板
- d 楕円加工ITO電極
- e Oリング
- f 片面透湿カップ本体
- g BNCコネクタ
- 1 a ITO電極長さ(36mm)
- 1 b ITO電極線幅(300μm)
- 1 c 電極間距離(40μm)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 谷田部 俊明

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

Fターム(参考) 2H090 HA04 HB02X HB14X HB18X

HD02 JB03 JC07 LA01

4F100 AA05C AA17C AA17E AA20C

AH06D AK01A AK01D AK21D

AK45A AR00B AR00C AR00D

AR00E BA02 BA03 BA04

BA07 BA10A BA10C BA10D

BA10E EH66C EH66E GB41

JB01D JB13D JD02C JD03

JD04 JG01B JG01E JG04A

JN01A JN01B JN01E YY00

YY00A

5C094 AA33 AA38 EB02 FB01 GB10

5G307 FA02 FB01 FB02 FC02 FC04

FC10